

Acrylic! copolymers contg. tri:alkyl:acetic acid vinyl! ester! monomer

Patent number: BE903354
Publication date: 1986-02-03
Inventor: BRESCIANI A
Applicant: APITAL PROD IND
Classification:
- **international:** C08F
- **european:** C08F218/10, C08F220/04
Application number: BE19850215666 19851001
Priority number(s): IT19850048535 19850906

Also published as:

IT1200111 (B)

Abstract not available for BE903354

Abstract of correspondent: IT1200111

Novel copolymers comprise:- (a) definically unsatd. carboxylic acid(s), (b) vinyl ester(s) of trialkylacetic acids with highly branched structure and of formula (I), and (c) polyunsatd. monomer(s). R1-3 = linear alkyl, one being always Me, the total no. of C atoms in the alkyl gps. being a max. of 10. Pref. (a) is acrylic acid; in (b) the total no. of C atoms in the alkyl gps. is 10; (c) is a polyallyl ether pref. pentaerythritol polyallyl ether. Amts. used are 1-30 wt.% of (b) and 0.1-5 wt.% of (c), w.r.t. total monomers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 903 354

Classif. Internat. C08 F

Mis en lecture le:

03-02-1986

LE Ministre des Affaires Economiques.

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle

Vu le procès-verbal dressé le 1 octobre 1985 à 15 h 45

à l'Office de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté. dite : APITAL PRODUZIONI INDUSTRIALI S.p.A.
Piazzale Principessa Clotilde 6, Milano (Italie)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles

un brevet d'invention pour : Copolymères d'acides carboxyliques oléfiniquement
insaturés et leur procédé de préparation
(Inv. : A. Bresciani)
qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée
en Italie le 6 septembre 1985 n° 48535 A/85.

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie sur
de la réalité de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans
préjudice du droit des tiers

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et
éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet

Bruxelles le 31 octobre 1985

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

903354A

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

APITAL PRODUZIONI INDUSTRIALI S.p.A.

pour :

"Copolymères d'acides carboxyliques oléfiniquement insaturés et leur procédé de préparation".

Priorité d'une demande de brevet en Italie déposée le 6 septembre 1985, sous le n° 48535 A/85.

Inventeur: Angelo BRESCIANI



"Copolymères d'acides carboxyliques oléfiniquement insaturés et leur procédé de préparation".

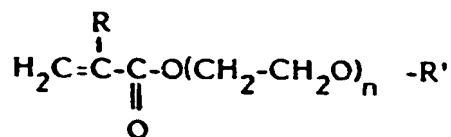
La présente invention est relative à des copolymères d'acides carboxyliques oléfiniquement insaturés et à leur procédé de préparation.

On connaît, dans la pratique industrielle, des polymères et des copolymères de l'acide acrylique ou d'autres acides oléfiniquement insaturés, généralement réticulés avec un monomère polyinsaturé, ces produits étant utilisés comme épaississants, agents de suspension ou stabilisateurs, dans une ambiance aqueuse ou de solvants polaires, et ce dans le domaine des textiles, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques, des détergents ou dans d'autres domaines encore. Ces polymères ou copolymères se caractérisent par le fait qu'ils donnent une viscosité extrêmement élevée quand ils sont dispersés dans l'eau et neutralisés.

Une caractéristique commune à ces épaississants est qu'ils perdent nettement le pouvoir épaississant lorsqu'ils se trouvent en présence d'électrolytes comme par exemple de chlorure de sodium. Cette sensibilité aux électrolytes est indésirable, d'une façon générale, dans divers secteurs d'application.

Dans la littérature récente des brevets, la description d'épaississants synthétiques ayant des caractéristiques améliorées de résistance aux électrolytes est apparue. C'est ainsi que dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique nos. 3.915.921 et 3.943.151, on revendique des copolymères obtenus en faisant réagir un acide carboxylique oléfiniquement insaturé avec des esters acryliques ou méthacryliques d'alcools comportant au moins 10 atomes de carbone, et éventuellement aussi avec un monomère polyfonctionnel. La demande de brevet européen EP 0013836 revendique par contre des copolymères

res, sous forme de latex, obtenus en copolymérisant (a) un acide acrylique ou méthacrylique avec (b) un ester de la formule générale :

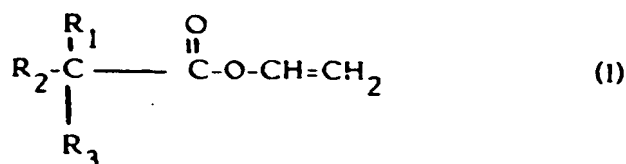


dans laquelle R représente l'hydrogène ou le radical méthyle, n est égal à au moins 2 et R' est un groupe hydrophobe comportant de préférence de 12 à 24 atomes de carbone, et (c) un ester acrylique d'alcool C₁-C₄. Dans ce cas aussi, on peut éventuellement ajouter un monomère polyfonctionnel.

Enfin, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.268.641 revendique des copolymères entre un acide oléfiniquement insaturé et un ester acrylique ou méthacrylique pour des tension-actifs non ioniques à longue ou très longue chaîne, sans l'utilisation de monomères polyfonctionnels.

Il apparaît des brevets mentionnés ci-dessus que l'amélioration à la résistance aux électrolytes dans des épaississants synthétiques s'obtient en copolymérisant un acide carboxylique oléfiniquement insaturé avec un ester acrylique ou méthacrylique caractérisé par un reste d'alcool à longue ou très longue chaîne linéaire. Cependant, aucun des épaississants de ce type que l'on a proposé jusqu'à présent ne présente, pour l'un ou l'autre motif, des propriétés totalement satisfaisantes.

On a maintenant trouvé qu'en copolymérisant :
(a) un ou plusieurs acides carboxyliques oléfiniquement insaturés,
(b) un ou plusieurs esters vinyliques d'acides trialkylacétiques à structure fortement ramifiée, représentés par la formule générale I :



dans laquelle R₁, R₂ et R₃ sont des restes alkyliques linéaires, dont l'un au moins est toujours un méthyle. la somme totale des atomes de carbone du reste alkylique pouvant atteindre 10,

(c) un ou plusieurs monomères polyinsaturés,
on obtient des copolymères dont les solutions aqueuses, après neutralisation, présentent une viscosité élevée et une résistance aux électrolytes, qui est nettement meilleure que celle des copolymères connus.

Les copolymères suivant l'invention peuvent de ce fait être avantageusement utilisés comme épaississants, agents de suspension, stabilisateurs, dans les domaines des textiles, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques, des détergents, et dans d'autres domaines encore.

Les acides oléfiniquement insaturés que l'on peut employer sont l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, avec une préférence pour l'acide acrylique. Comme composant (b), on utilise de façon appropriée, comme déjà mentionné, des esters vinyliques de plusieurs acides trialkylacétiques, comportant au moins 10 atomes de carbone dans le reste alkylé. La quantité de ces esters vinyliques varie de préférence de 1 à 30% en poids par rapport à la quantité totale des monomères.

Les monomères polyinsaturés que l'on peut employer sont par exemple, les éthers polyallyliques de monosaccharides, les éthers polyallyliques de disaccharides, les éthers di-, tri- et tétra-allyliques de pentaérythritol, les éthers diallyliques et triallyliques de triméthylolpropane, l'acrylate et le méthacrylate d'allyle, l'adipate de diallyle et le cyanurate de triallyle. La quantité utilisée peut varier de 0,1 à 5% en poids par rapport à la quantité totale des monomères.

La polymérisation se fait dans un milieu organique qui est solvant pour les monomères et non solvant pour le polymère se formant, en présence d'un initiateur de polymérisation et dans une ambiance inerte.

Le milieu organique de polymérisation est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou chlorurés comme par exemple l'hexane, l'heptane, l'octane, le toluène, le xylène, le chlorure de méthylène, le perchloréthylène, le 1,1,1-trichloréthanol. On utilise de préférence le chlorure de méthylène.

Les initiateurs de polymérisation sont des peroxydes, des hydroperoxydes et des peracides organiques, comme par exemple le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxydicarbonate de di-n-butyle, le peroxydicarbonate de di-sec-butyle, le peroxydicarbonate de bis-(4-t-butylcyclohexyle), le peroxydicarbonate de dicétyle ou leurs mélanges. On préfère en particulier utiliser le peroxydicarbonate de dicétyle.

La polymérisation peut se faire de façon discontinue, de façon semi-continue ou en continu à une température de 0 à 100°C sous une pression atmosphérique, sous une pression inférieure à la pression atmosphérique ou sous pression, et dans une ambiance inerte. On opère de préférence à la pression atmosphérique.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration sans intention de limitation quelconque du cadre de l'invention.

Exemple I.

Une série d'essais ont été faits dans du chlorure de méthylène en employant (a) de l'acide acrylique, (b) un mélange technique d'esters vinyliques d'acides trialkylacétiques ayant les caractéristiques suivantes :

20	Formule brute moyenne	$C_{12}H_{22}O_2$
	Poids moléculaire moyen	198
	Poids spécifique 20/4°C	0,88
	Indice de réfraction n_D^{25}	1,435
	Gamme d'ébullition 5-90% à	
25	100 mm de Hg	133-136°C

et (c) du polyallylpentaérytritol.

Comme initiateur, on a utilisé du peroxydicarbonate de dicétyle en opérant à la température de reflux des réactifs sous une atmosphère d'azote.

Le polymère, insoluble dans le chlorure de méthylène, a été séparé et séché sous vide à 80°C.

Dans le Tableau I, on donne les pourcentages en poids des monomères employés et la viscosité de solutions à 1% du polymère dans l'eau, avec neutralisation à pH 7 en utilisant de l'hydro-



5

xyde de sodium, sans et avec addition de quantités croissantes de chlorure de sodium.

Pour la mesure de la viscosité, on a utilisé l'appareil Brookfield à 20 tpm et à 20°C.

5

10

15

20

25

30

35

TABEAU I

Copolymère	Acide acrylique, % en poids	Ester vinylique de l'acide trialkyl- acétique, % en poids	Monomère polyinsaturé, % en poids	Viscosité Brookfield, <u>20 tpm,</u> <u>20°C</u> % de NaCl ajouté			
				0%	0,5%	1%	2%
A	99,7	---	0,3	7.250	4.500	4.000	4.000
B	94,7	5	0,3	10.750	16.000	13.000	8.750
C	92,2	7,5	0,3	8.500	19.000	14.500	9.000

**Exemple 2:**

Une seconde série d'essais ont été réalisés suivant les mêmes modalités que dans l'Exemple 1, en employant 0,5% d'éther polyallylique de pentaérytritol et en modifiant les quantités d'acide acrylique et d'ester vinylique.

Dans le Tableau II, on donne les pourcentages en poids des monomères employés et la viscosité de solutions à 1% de polymère dans de l'eau, avec neutralisation au pH 7 avec de l'hydroxyde de sodium, sans et avec addition de quantités croissantes de chlorure de sodium.

TABLEAU II.

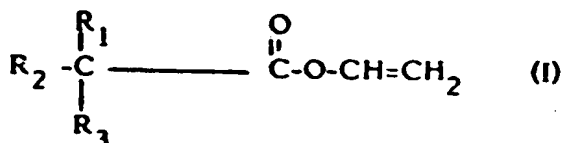
Copolymère	Acide acrylique, % en poids	Ester vinylique de l'acide trialkyl- acétique, % en poids	Monomère poly- insaturé, % en poids	<u>Viscosité Brookfield, 20 tpm, 20°C</u> % de NaCl ajouté			
				0%	0,5%	1%	2%
D	99,5	--	0,5	14.000	10.750	8.000	4.000
E	94,5	5	0,5	16.750	18.750	13.250	7.000
F	92,5	7,5	0,5	20.000	22.500	15.750	8.250

90354

REVENDEICATIONS.

1. Copolymères de :

- (a) un ou plusieurs acides carboxyliques oléfiniquement insaturés;
 (b) un ou plusieurs esters vinyliques d'acides trialkylacétiques à structure fortement ramifiée, répondant à la formule I :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 sont des restes alkyliques linéaires, dont l'un au moins est toujours un méthyle, la somme totale des atomes de carbone du reste alkylique pouvant atteindre dix, et
 (c) un ou plusieurs monomères polyinsaturés.

2. Copolymères suivant la revendication 1, caractérisés en ce que le composant (a) est constitué par l'acide acrylique.

3. Copolymères suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composant (b) est constitué par des esters vinyliques de la formule I, où la somme des atomes de carbone du reste alkylique est égal à dix.

4. Copolymères suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composant (c) est constitué par un éther polyallylique.

5. Copolymères suivant la revendication 4, caractérisés en ce que l'éther polyallylique est un ester polyallylique de pentaérytritol.

6. Copolymères suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composant (b) est employé à raison de 1 à 30% en poids par rapport au total de monomères.

7. Copolymères suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composant (c) est utilisé à raison de 0,1 à 5% en poids par rapport au total des monomères.

8. Procédé de préparation de copolymères suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on opère dans un milieu organique solvant pour les monomères

et non solvant pour les copolymères.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le milieu organique est le chlorure de méthylène.

5 10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée avec un initiateur de polymérisation choisi dans le groupe formé par les peroxydes, les hydroperoxydes et les peracides organiques.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'initiateur est le peroxydicarbonate de dicétyle.

10 12. Copolymères et leur préparation, comme décrit ci-dessus, notamment dans les Exemples donnés.

Bruxelles, le 1er octobre 1985

P. Pon. de APITAL PRODUZIONI INDUSTRIALI S.p.A.

15 P. Pon. de Bureau GEVERS S.A.

20

25

30

35